

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

217953

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 29 10 73
(21) [PV 7418-73]

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 01 85

(51) Int. Cl.³
C 22 B 47/00

(72)

Autor vynálezu

WELSH JAY YOUNG, CATONSVILLE, MARYLAND (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

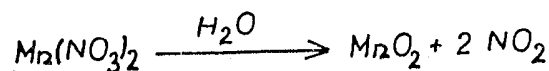
CHEMETALS CORPORATION, BALTIMORE, MARYLAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob získávání manganových podílů z rud, obsahujících neredukovaný mangan

1

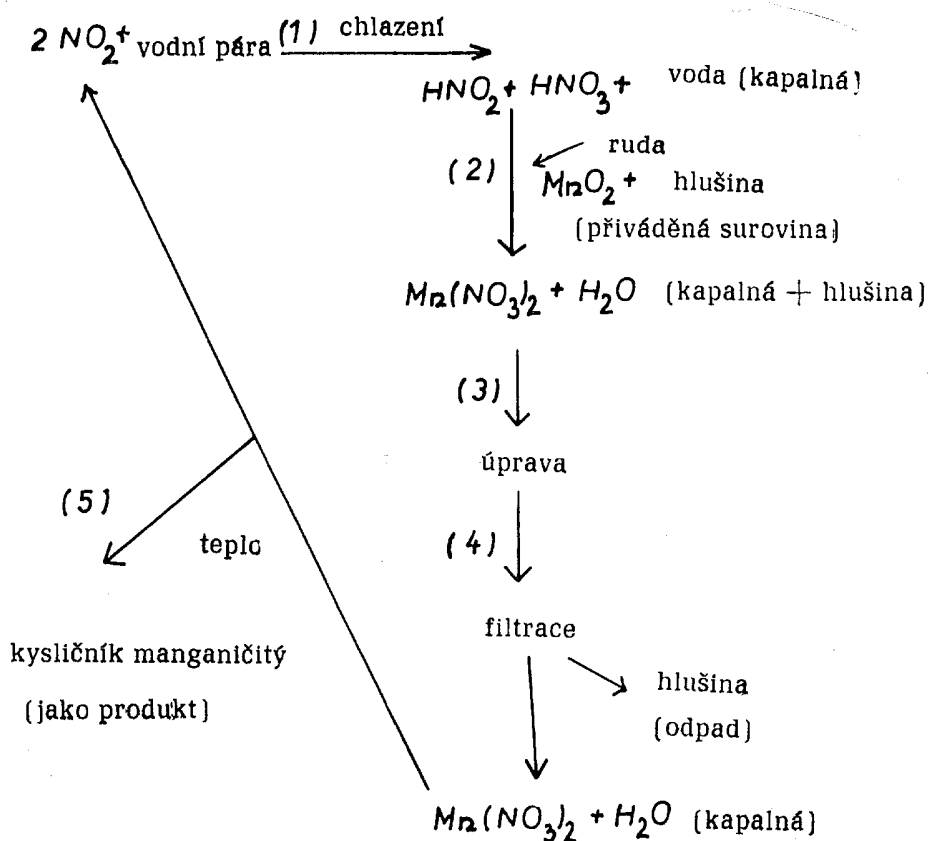
Vynález se týká způsobu získávání manganových podílů z rud obsahujících neredukovaný mangan, zejména potom způsobu získávání kysličníku manganitého vysoké čistoty ze zmíněných neredukovaných rud.

Radu let se hledá vyhovující způsob využitkování chudých rud, obsahujících kysličníky manganu, k získání kysličníku manganitého. Byla snaha nalézt postupy, odpovídající částečně nebo zcela průběhu chemické rovnice



2

Vratná povaha uvedené reakce, která je podkladem pro krátké provádění šaržového, nebo zejména cyklického postupu, byla podnětem pro počáteční vývojové práce. Protože předchozí badatelé nepoznali přesné podmínky, nutné pro optimalizování chemických pochodů v kritických stupních postupu, neměli úspěch při vývoji v praxi proveditelného šaržového nebo cyklického postupu, spočívajícího na uvedené reakci. Chemické pochody při tomto postupu jsou zjednodušeně popsány v následujícím diagramu:



Jak je patrné z uvedeného diagramu, je postup teoreticky zcela cyklický. Roztok dusičnanu manganatého se rozkládá teplem za vzniku čistého kysličníku manganičitého jakožto produktu a plynného kysličníku dusičitého. Tento plyný kysličník dusičitý spolu s vodní parou se kondenzuje za podmínek, za nichž vzniká kyselina dusitá a kyselina dusičná. Ty potom reagují s kysličníkem manganičitým v surové manganové rudě tak, že se regeneruje roztok dusičnanu manganatého. Regenerovaný roztok se oddělí od nečistot, obsažených v rudě, úpravou hodnoty pH a filtrací, s následujícím přívodem do rozkladného zařízení k opakování cyklu.

Nečistým roztokem dusičnanu manganatého se v popisu a definici předmětu vynálezu rozumějí roztoky dusičnanu manganatého, obsahující rozpustné nečistoty, i suspenze, obsahující v roztoku dusičnanu manganatého jak rozpustné, tak i nerozpustné nečistoty.

V patentovém spise USA č. 1 287 041 se popisuje loužení kysličníku manganičitého kysličníkem dusičitým k získání roztoku dusičnanu manganatého, který se potom rozkládá. Při tomto způsobu se na práškovou manganovou rudu působí kysličníkem dusičitým v přítomnosti vody. V uvedeném patentovém spise se navrhuje použití alespoň dvou nádob s míchadly, jimiž se provádí kysličník dusičitý spolu s určitým množstvím vzduchu. Úkolem vzduchu je oxi-

dovat případně přítomný kysličník dusnatý až na kysličník dusičitý. Uvádí se, že tento kysličník dusnatý vzniká v důsledku přítomnosti nižších kysličníků manganu. Navrhuje se rovněž možnost použití kolon obsahujících drcenou rudu, jimiž se vede kysličník dusičitý spolu s recyklovanou vodou. Ačkoliv v uvedeném patentovém spise nejsou dostatečně podrobně popsány parametry pro ovládání a řízení postupu včetně regulace hodnot pH, pokládá se při loužení rudy za stěžejní problém zřejmě vznik kysličníku dusnatého a k převedení vzniklého kysličníku dusnatého na kysličník dusičitý se navrhuje použít vzduchu. Popisuje se šaržový způsob rozkladu dusičnanu manganatého, při němž vzniká tvrdý masivní blok kysličníku manganičitého, který se nesnadno rozmělní na prášek. Objevným přispěvkem tohoto patentového spisu je, že skýtá způsob, při němž se přidává dusičnan alkalického kovu k roztoku dusičnanu manganatého před rozkladem, což způsobuje, že se blok kysličníku manganičitého, získaný jako produkt, varem s vodou rozpadá. Čistota a fyzikální vlastnosti konečného produktu se neuvádějí.

Ve správě ministerstva vnitra USA, odbor pro doly (Technical Paper 674, 1945, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines), nazvané „Semi-pilot-plant Investigations of Nitrogen Dioxide Process for Beneficiation of Manganese Ores“ (Poloprovozní výzkum způsobu na bázi kysličníku

dusičitého pro zužitkování manganových rud) se popisuje způsob loužení chudé manganové rudy kysličníkem dusičitým a rozklad vyluhováním získaného roztoku dusičnanu manganatého. Používá se tří tanků opatřených míchadly a obsahujících mletou rudu, jimž se protiproudě provádí kysličník dusičitý. Do plynného proudu mezi předposledním tankem se zavádí vzduch, čímž se oxiduje nadbytek kysličníku dusnatého, který vznikl při protiproudém loužení. Obsah kysličníku manganitého v tanku, do kterého se jako do prvního zavádí kysličník dusičitý, se zřejmě udržuje nízký, nebo se upravuje na nízkou hodnotu, takže se suspenze, obsažená v tanku, může odvádět do filtrace bez nadměrné ztráty kysličníku manganitého. Ve výše uvedeném správě není žádný údaj o tom, jak se během loužení vody reguluje hodnota pH. V této zprávě a v patentovém spise USA č. 2 374 674 se popisují pokusy rozložit roztok dusičnanu manganatého nepřímým zahříváním. Tento postup je však v praxi těžko proveditelný, protože dochází k pění a k nadměrné tvorbě usazenin na povrchu ploch tepelné výměny a tím ke špatnému přenosu tepla. K překonání těchto obtíží se při uvedeném způsobu zahřívání provádí tak, že se produkty rozkladu, tj. voda a kysličník dusičitý, recyklují vysokoteplotním výměníkem tepla a vedou zpět nad mělkou vrstvou roztoku dusičnanu manganatého. Tím dochází na povrchu k přestupu tepla a výše uvedené obtíže se částečně odstraní. Je však třeba poznamenat, že z podrobnějšího rozboru tohoto postupu, obsaženého ve výše zmíněné zprávě, vyplývá, že dochází ke vzniku usazenin v rozkladné nádobě i na hrablech, jimiž se produkt odstraňuje. Tento typ postupu zřejmě nelze provozovat v průmyslovém měřítku.

Při posuzování významu dosavadních patentů je třeba brát v úvahu rozdíly při celkovém postupu zužitkování rudy. Pouze při postupech podle patentových spisů USA č. 1 287 041 a 2 374 674 se používá kysličníku dusičitého přímo jako vyluhovacího činidla k opětovnému získávání roztoku dusičnanu manganatého z přiváděné surové rudy, zatímco při postupech, popsaných v patentových spisech USA č. 1 761 133 a 2 779 659 se kysličník dusičitý, vzniklý rozkladem dusičnanu manganatého, přeměňuje na kyselinu dusičnou přímou oxidací, zpravidla za použití nadbytku vzduchu. Tento přístup vyžaduje při loužení rudy tři oddělených stupňů místo jednoho, čímž je celkový způsob mnohem méně účinný a nákladnější. Těmito stupni jsou:

1. kysličník dusičitý se oxiduje na kyselinu dusičnou kyslíkem nebo v přítomnosti vody;

2. surová ruda se redukčně kalcinuje, čímž z obvykle obsaženého kysličníku manganitého vzniká kysličník manganatý nebo některý mezilehlý nižší kysličník;

3. redukováná ruda se potom louží kyselinou dusičnou, takže se získá roztok dusičnanu manganatého.

V literatuře je uvedeno málo informací, týkajících se zpracování roztoku dusičnanu manganatého k odstranění nečistot pocházejících z rudy, zejména pokud se toto zpracování týká přípravy roztoku pro následný rozklad. Při dosavadních způsobech, pracujících s rozkladem dusičnanu manganatého jakožto s prostředkem k získání kysličníku manganitého zlepšené jakosti, se rozklad provádí za extrémních teplotních podmínek a získá se masivní a poměrně nečistý produkt.

V patentových spisech USA č. 1 761 133 a 2 779 659 se popisuje stupeň, v němž se ze získaného roztoku dusičnanu manganatého odstraňuje hlušina, avšak bez uvedených údajů o hodnotě pH. Ve výše citované zprávě ministerstva vnitra USA, odbor pro doly, se popisuje odstraňování tuhých nečistot filtrací po částečné neutralizaci nadbytku kyseliny dusičné kysličníkem vápenatým. Nebyl uveden specifický postup ani hodnota pH. V patentovém spise USA č. 2 737 441 se popisuje způsob loužení, při němž se hodnota pH upraví na 3,0 před odfiltrováním tuhých nečistot. V žádném z uvedených zdrojů informací není zmínka o tom, že by byl zjištěn vztah mezi nečistotami, přítomnými v roztoku dusičnanu manganatého, a typem produktu rozkladu, který vzniká nebo může vznikat.

V patentovém spise USA č. 2 779 659 se popisuje rozklad roztoku dusičnanu manganatého za tlaku v přítomnosti kyslíku, za účelem přímého převedení kysličníku dusičitého v kyselinu dusičnou. Při tomto šaržovém postupu vzniká kysličník manganitý v podobě masivního bloku. V patentovém spise USA č. 2 681 268 se popisuje rozklad roztoku dusičnanu manganatého v rozprašovací sušárně. Do ní se přivádí roztok s obsahem 300 g dusičnanu manganatého v 1 litru a teplota v sušárně je v rozmezí 200 až 300 °C. Jako plynného prostředí se používá vzduchu k oxidování kysličníku dusičitého na kyselinu dusičnou. Způsob regenerace kyseliny dusičné z poměrně velkého objemu vzduchu ani typ kysličníku manganitého, získaného jako produkt, se neuvádějí. V patentovém spise USA č. 2 737 441 se popisuje rozklad roztoku dusičnanu manganatého na povrchu vytápěného bubnu přiváděním proudem vzduchu v nadbytku. Vrstva kysličníku manganitého, která vzniká na povrchu bubnu, se seškrábává škrabkou obvyklým způsobem. Vzniklý kysličník manganitý nemá podobu pyrolusitových krystalů vysoké čistoty.

V patentovém spise USA č. 1 761 133 se popisuje rozklad předem zahuštěného „tuhého“ dusičnanu manganatého na kysličník manganitý při teplotách v rozmezí 120 až 200 °C. Je zde zmínka o míchání, ale neuvádí se, zda jde o šaržový nebo nepřetržitý

způsob. Fyzikální forma produktu není uvedena, ani způsob zahřívání. Objevny příspěvek tohoto patentu je pochybný, protože se uvádí získání tuhého dusičnanu manganatého (bezvodého) zahříváním neutrálního roztoku k varu „až do vyloučení tuhého dusičnanu manganatého“, což je nemožné. Známé tuhé formy dusičnanu manganatého obsahují několik molů vody; je například znám hexahydrát o teplotě tání 25,8 °C a trihydrát o teplotě tání 35,5 °C. Není známa existence bezvodé formy v neutrálním roztoku, a známé tuhé formy lze připravit pouze ochlazením roztoku, nikoliv odpařením při zahřívání.

Rozkladné postupy, popsané v patentových spisech USA č. 1 287 041, 2 779 659 a 1 761 133, jsou tak nejasné a špatně definované, že jsou bezvýznamné. Způsoby rozkladu, které jsou popsány v patentových spisech USA č. 2 374 674 a 2 737 441, mají značné nedostatky. V patentovém spise USA č. 2 374 674 se částečně popisují problémy, které je třeba odstranit, aby vznikl postup využitelný v technickém měřítku, jako jsou například tvorba usazenin na povrchu výměníku tepla, pění a hromadění nečistot. K odstranění těchto problémů se v patentovém spise USA č. 2 374 674 navrhuje mechanické zařízení vyžadující velmi značnou údržbu, přičemž toto zařízení se zároveň velmi obtížně utěšňuje, aby nedocházelo ke ztrátám kyslíčnicku dusičitého. Zvlášť vážným nedostatkem je, že nelze odstranit připekání a tvorbu usazenin. Podařilo se pouze zabránit tomu, aby tvorba usazenin nebyla na závadu požadované výměně tepla. Podle způsobu patentu USA č. 2 737 441, místo aby se nežádoucí tvorba odstranila, se jí jednoduše výhodně využívá tím, že se nechá probíhat na povrchu zahřívajícího bubnu nebo pásu. Usazenina se potom jako produkt oddělí škrabkou od horkého povrchu. I tento postup vyžaduje značnou údržbu, zejména proto, že usazenina kyslíčnicku manganičitého je značně abrazivní. Rovněž toto zařízení lze jen obtížně utěšnit proti přístupu vzduchu a k zabránění ztrátám kyslíčnicku dusičitého. Nadbytku vzduchu je sice třeba, ale dosahuje se jej vháněním vzduchu do zařízení, kde vzniká vrstva kyslíčnicku manganičitého. Při postupu podle tohoto vynálezu však, vzhledem k účinnému a přímému použití kyslíčnicku dusičitého v loužicím stupni, je nutno zabránit přístupu vzduchu nebo jiného inertního plynu proto, aby se udržela rovnováha loužicího systému.

Podle patentů USA č. 2 374 674 a zejména č. 2 737 441 se kyslíčnick manganičitý jakožto produkt připravuje za extrémně nerovnovážných podmínek, při nichž dochází k zadržení nečistot produktem. Nadto potom nutnost roztírání nebo drcení produktu při postupech podle obou těchto patentů způsobuje, že se získá materiál, obsahující částice v širokém rozmezí velikostí s vysokým procentem jemných podílů, který se

nesnadno promývá a s nímž se obtížně pracuje.

Účelem vynálezu je poskytnout zlepšený způsob získávání manganových podílů z rud obsahujících neredukovaný mangan, zlepšeným postupem loužení těchto rud vodným roztokem kyseliny dusité.

Dalším účelem vynálezu je poskytnout výše uvedený způsob, který je možno úspěšně provádět v technickém měřítku.

Jiným účelem vynálezu je poskytnout ekonomický cyklický způsob získávání manganových podílů z rud obsahujících neredukovaný mangan v podobě pyrolusitových krystalů vysoké čistoty.

Další podrobnosti a výhody způsobu podle vynálezu budou zřejmé z dále uvedeného popisu provedení způsobu podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je tedy způsob získávání manganových podílů z rud obsahujících neredukovaný mangan loužením těchto rud vodným roztokem kyseliny dusité za vzniku dusičnanu manganatého. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na vsázku rudy s obsahem neredukovaného manganu, která obsahuje stechiometrický nadbytek kyslíčnicku manganičitého, vztaženo na obsah kyseliny dusité v loužitím vodném roztoku kyseliny dusité, působí při teplotě v rozmezí 30 až 80 °C a při pH v rozmezí 0,5 až 4 za nižšího rovnovážného parciálního tlaku směsi kyslíčnicku dusnatého s vodní parou, než je atmosférický tlak, vodným loužicím roztokem kyseliny dusité za vzniku suspenze obsahující dusičnan manganatý.

Při výhodném provedení se ruda s obsahem neredukovaného manganu uvede ve styk s vodným roztokem kyseliny dusité a louží se jím ve vodném prostředí zahrnujícím vodný roztok dusičnanu manganatého, při pH v rozmezí 0,5 až 3,0.

Loužení vodným roztokem kyseliny dusité se provádí výhodně při teplotě v rozmezí 40 až 50 °C.

K odstranění nečistot se pH suspenze, obsahující dusičnan manganatý, upraví na hodnotu v rozmezí 4,0 až 5,5, tato suspenze se zahřeje na teplotu v rozmezí 70 až 130 °C, načež se zfiltruje.

Ke zfiltrované suspenzi obsahující dusičnan manganatý se přidá kyslíčnick manganičitý, vzniklá suspenze se intenzivně míchá a zahřívá řízeným přívodem tepla k rozkladu dusičnanu manganatého za vzniku volně sypných pyrolusitových krystalů kyslíčnicku manganičitého, kyslíčnicku dusičitého a vodní páry.

Kyslíčnick manganičitý se přidá k roztoku dusičnanu manganatého v množství, postačujícím ke vzniku suspenze o hmotnostním obsahu tuhých látek v rozmezí 5 až 25 %.

Zfiltrovaná suspenze obsahující dusičnan manganatý se před rozkladem výhodně zahustí na hmotnostní koncentraci dusičnanu manganatého 50 %.

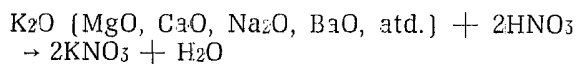
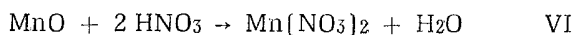
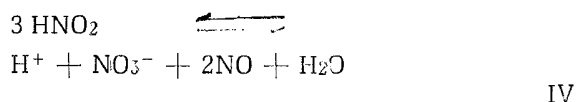
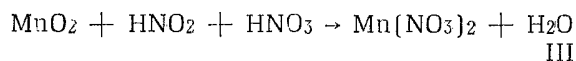
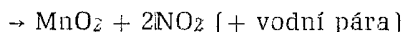
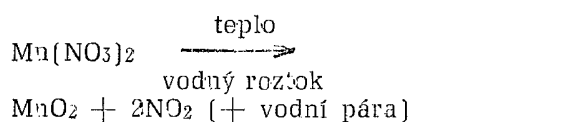
S výhodou se rozklad dusičnanu manganatého nechá řízeně probíhat rychlostí, při níž vzniká nanejvýš 1,2 kg kysličníku manganického, vztaženo na 1 litr suspenze a 1 den. Výhodná rychlost tohoto rozkladu je taková, při níž vzniká 0,24 až 0,6 kg kysličníku manganického, vztaženo na 1 litr suspenze a 1 den.

Výhodně se způsob podle vynálezu provádí tak, že se kysličník dusičitý a vodní pára, vzniklé při řízeném rozkladu dusičnanu manganatého, vrací do loužicího vodného roztoku kyseliny dusité, použitého v prvním stupni, přičemž se kysličník dusičitý a vodní pára rozpptýlí a rozpustí v tomto loužicím vodném roztoku kyseliny dusité, čímž se vytvoří cyklický postup.

Jak již bylo výše uvedeno, lze uvedený postup provádět po vsázkách nebo, výhodně, nepřetržitě ve všech stupních.

Při způsobu podle vynálezu se jako produkt získává kysličník manganický v podobě volně sypaných krystalů typu pyrolusitu, v jakosti „chemicky čistý“ o velikosti částic v rozmezí od asi 46 μm do asi 250 μm , přičemž asi 80 % částic je v rozmezí 74 μm až 177 μm . Neodchází k tvorbě usazenin, šupin nebo hrudek produktu rozkladu. Rozpustné nečistoty z rudy se vhodně odstraní s průběžným odváděním části matečného louhu a plyny vzniklé rozkladem se odvádějí v loužicím okruhu nebezpečí úniku nebo znečištění vzduchu. Rozklad je nepřetržitý a velmi účinný, pokud jde o materiálové ztráty a o zachování tepla. Zařízení je jednoduché, běžné a prakticky nevyžaduje údržbu.

Aby zlepšení chemických dějů při způsobu podle vynálezu bylo zřejmější, je výhodné sumarizovat jednotlivé chemické reakce, které při něm probíhají, takto:



Je zřejmé, že při loužení podle vynálezu

je ideálním předpokladem, aby reakce II a III proběhly současně s hladkou a úplnou konverzí kysličníku manganického na dusičnan manganatý za použití pouze 2 molů kysličníku dusičitého. V praxi však dochází k vedlejším reakcím.

Při způsobu podle vynálezu není tvorba a přítomnost kysličníku dusnatého sama o sobě žádným problémem; kysličník dusnatý představuje normální a za řízené koncentrace výhodnou složku loužicího systému. Aby však vznikl účinný, v technickém měřítku vyhovující způsob, je třeba se vyvarovat nekontrolované, nerovnovážné tvorby nadbytku kysličníku dusnatého. Je třeba mít na paměti, že jakýkoliv pokus oxidovat kysličník dusnatý vzduchem může mít za následek nejen nevyváženost celého postupu, ale způsobuje i nevyhnutelné ztráty aktivního a pro okolí škodlivého dusíku únikem do ovzduší.

Loužicí postup podle vynálezu je spjat se skupinou reakcí, označených jako reakce VII, které jsou nevyhnutelnými vedlejšími reakcemi vyžadujícími přesně definované množství kyseliny dusičné. Jak bude patrné z dalšího rozboru, má se požadované množství kyseliny dusičné pro reakci VII přidat během loužení přímo v podobě kyseliny dusičné.

Reakce VI představuje speciální případ, který bude v dalším ještě podrobněji probírán. Pro stanovení zásadních rysů způsobu podle vynálezu se předpokládá, že k reakcím VI a VII dochází přidáním stechiometrického množství kyseliny dusičné z vnějšího zdroje. Rovněž se předpokládá, že loužení probíhá v uzavřeném zařízení, které v podstatě zabraňuje přístupu vzduchu během loužení. Ve shodě s tímto rozбором je loužení kysličníku manganického jakožto složky rudy kysličníkem dusičitým zcela definováno reakcemi II, III a IV.

Spočinným znakem reakcí II, III a IV je kyselina dusitá, a je to skutečně právě chemické chování kyseliny dusité, které z velké míry definuje kritické parametry loužicího systému. Z uvedených tří reakcí je reakce IV nejvíce rozhodující pro určení podmínek při loužení. Protože reakce IV je rovnovážnou reakcí s rovnovážnou konstantou $K = 20$ při teplotě 20 °C, $K = 40$ při teplotě 30 °C a extrapolovanými hodnotami $K = 80$ a 160 při teplotě 40°, respektive 50 °C, lze očekávat, že parciální tlak kysličníku dusnatého se bude měnit s teplotou, koncentrací vodíkových iontů, koncentrací dusičnanových iontů a koncentrací kyseliny dusité způsobem, který lze u systému loužení používajícího vody předpovědět. Při vysoké koncentraci dusičnanu manganatého v roztoku lze předpokládat určitý přesun rovnovážné polohy, přesto však bude existovat rovnovážný stav, při němž lze očekávat vzájemnou závislost tlaku par kysličníku dusnatého, koncentrace kyseliny, teploty a koncentrace kyseliny dusité. Z literatury je

známo, že rovnovážná rychlost je poměrně nízká za nižší koncentrací kyseliny a za nižších teplot, avšak vysoká za vyšších teplot a za vyšších koncentrací kyseliny. Obecné charakteristické znaky reakce IV byly zde ověřeny na případě vodné soustavy, obsahující dusičnan manganatý. Dva charakteristické znaky rovnovážného stavu reakce ve vodném roztoku dusičnanu manganatého mají zvláštní význam pro tento postup, a byly podrobně studovány: tlak par kysličníku dusnatého za různých podmínek a rychlost vratné reakce měřená absorpční rychlostí kysličníku dusnatého. Z údajů, získaných při poloprovodním postupu, vyplývají tato důležitá zobecnění:

1. udržuje-li se hodnota ostatních parametrů, jako je teplota, koncentrace vodíkových iontů a koncentrace kyseliny dusičné, nezměněná, vzrůstá parciální tlak kysličníku dusnatého se zvyšující se koncentrací dusičnanu manganatého v roztoku. Parciální tlak kysličníku dusnatého nad 30%ním roztokem dusičnanu manganatého je více než dvojnásobkem jeho hodnoty nad čistou vodou;

2. za normálních provozních podmínek je rychlost zpětné reakce IV menší než rychlost dopředné reakce a závisí velice na koncentraci kyseliny. Rychlost absorpce kysličníku dusnatého se tedy přibližně vždy zdvojnásobí při poklesu pH o polovinu jednotky mezi hodnotami pH 1,5 až 0. Vliv teploty na rychlost zpětné reakce je poměrně malý.

Když se specifické charakteristické znaky reakce IV aplikují na provozní loužicí systém zahrnující pouze reakce II, III a IV, jsou určité provozní parametry nyní jasné. Je třeba poznamenat, že „provozním loužicím systémem“ se rozumí systém, v němž reakce I a II probíhají řízenou a nominální rychlostí. Rovněž je třeba znovu zdůraznit, že při tomto rozboru se předpokládá, že loužicí systém je uzavřený a dovoluje pouze zanedbatelný přístup vzduchu a/nebo ztrátu kysličníku dusnatého nebo kysličníku dusičitého v plynné podobě. Tyto parametry jsou:

1. kyselina dusitá, vznikající reakcí II, se musí rychle rozptýlit v reakčním prostředí, aby se zabránilo vysokým místním koncentracím. Nestane-li se tak, potom rychlost dopředné reakce IV, vyvolaná vysokými místními koncentracemi, způsobuje rychlejší tvorbu kysličníku dusnatého, než aby se celé vzniklé množství mohlo opět rozpustit v systému, a rovnovážný stav se nemůže udržet. Výsledkem je nekontrolovaná, nerovnovážná a nepřetržitá tvorba kysličníku dusnatého;

2. hodnota pH systému se musí udržovat pod asi 4,0, aby rychlost zpětné reakce IV se výrazně projevila pro udržení rovnovážného stavu systému;

3. kysličník manganičitý jakožto složka rudy musí být přítomen v dostatečném stechiometrickém nadbytku nebo musí mít do-

stačující nadbytek plochy povrchu vzhledem k obsahu kyseliny dusité v loužicím roztoku, aby reakce III mohla probíhat rychlostí, která udrží koncentraci kyseliny dusité pod kritickou hodnotou, spjatou s maximálně přípustným tlakem par kysličníku dusnatého v rovnovážném stavu;

4. horní teplotní mez je přibližně 80 °C z těchto tří důvodů:

a) hodnota rovnovážné konstanty K se rychle zvětšuje s teplotou, což má za následek stále nižší rovnovážnou koncentraci kyseliny dusité a současně zřetelně vzrůstající parciální tlak kysličníku dusnatého;

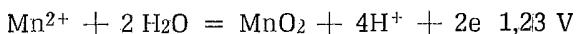
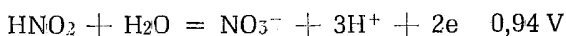
b) rychlost dopředné reakce IV se zvyšuje s teplotou, což má za následek stále kratší časové intervaly mezi vznikem kyseliny dusité reakcí II a jejím rozptýlením (viz odst. I);

c) tlak vodních par se rychle zvyšuje s teplotou, což omezuje přípustný parciální tlak kysličníku dusnatého.

Je třeba poznamenat, že s případnou výjimkou výše uvedeného parametru 2. je mezní hodnota kteréhokoliv z výše uvedených proměnných parametrů závislá na mezní hodnotě stanovené pro ostatní parametry. Bude tedy rychlost dispergování (parametr 1.) závislá na mezní teplotě (parametr 4.) a minimální nadbytek kysličníku manganičitého, obsaženého v rudě, bude závislý na pH a na teplotě.

Pro uvedený systém lze stanovit jedno omezení, čímž bude možno určit výše uvedené limitní hodnoty. Aby totiž nevznikl tlakový loužicí systém, nemá součet tlaku vodních par nad loužicím systémem a parciálního tlaku kysličníku dusnatého přesáhnout hodnotu atmosférického tlaku. Toto omezení spolu s pH a teplotou jsou jediné parametry, které lze stanovit nezávisle s přijatelnou přesností. Teplota se má udržovat v rozmezí, daném nejvyšší horní mezí asi 80 °C, a s výhodou bude v rozmezí od asi 40 do asi 50 °C.

Na tomto místě je vhodné popsat vliv hodnoty pH systému na reakci III. Tato reakce je oxidačně redukční reakcí, při níž hrají roli vodíkové ionty, a je proto závislá na hodnotě pH. Oxidačním činidlem je kysličník manganičitý, redukčním činidlem je kyselina dusitá. Základní thermodynamická data uvádějí oxidační potenciály obou příslušných elektrodových reakcí takto:



Za standardních podmínek činí hodnota ΔV , tj. hnací síla oxidačně redukční reakce, 0,29 V. Oxidačně redukční hodnoty za skutečných provozních podmínek lze přibližně vyjádřit takto:

$$v\text{HNO}_2 = 0,94 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-] [a_{\text{H}^+}]^5}{[\text{HNO}_2]}$$

$$v\text{MnO}_2 = 1,23 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[a_{\text{H}^+}]^4}$$

kde hodnoty $[\text{NO}_3^-]$ a $[\text{Mn}^{2+}]$ lze přibližně vyjádřit jako 4,0, respektive 2,0 u 30%ního roztoku dusičnanu manganatého a hodnotu $[a_{\text{H}^+}]$ lze uvést ve vztahu k pH. Hod-

pH	$[a_{\text{H}^+}]$	$v\text{HNO}_2$	$v\text{MnO}_2$	Δv (hnačí síla)
0	1	1,05	1,22	0,17
1	0,1	0,93	1,10	0,14
2	0,01	0,86	0,98	0,11
3	0,001	0,78	0,86	0,08
4	0,0001	0,69	0,74	0,05
5	0,00001	0,60	0,62	0,02

Tato data jasně ukazují závislost kritické hodnoty Δv na kyselosti. Hnačí síla v okolí pH přibližně 1,0 je asi dvojnásobná než v okolí pH 3,0 a asi trojnásobná než v okolí pH 4,0. Vskutku, snížili-li se postupně hodnoty koncentrace kyseliny dusité, klesá hnačí síla loužicí reakce a to až na nulu při pH 5, což znamená, že loužení nemůže probíhat s vysokou účinností za vyšších hodnot pH.

Z toho je patrné, že chemismus reakce III zřetelně vyžaduje nejvyšší hodnotu pH v rozmezí 3 až 4, nad níž loužicí postup nebude probíhat.

Vliv přivádění vzduchu do loužicího systému lze nyní vhodně uvažovat ve spojitosti s loužicím systémem. Již v předchozím rozboru bylo uvedeno, že loužení nemůže probíhat účinně, pokud systém nedosáhne určitého stupně kyselosti. V dalším budou uvedeny údaje, ze kterých je patrné, že prakticky použitelné rychlosti loužení nelze dosáhnout při hodnotě pH nad asi 2. Jestliže se zavádí plynný kysličník dusičitý do vodné suspenze kysličníku manganitého v podobě rudy, aniž se reguluje hodnota pH, potom počátečními reakcemi jsou pouze reakce II a IV, čímž se dospěje k následující celkové reakci:



Reakcí VIII, jak je patrné, vzniká kyselina dusičná za ztráty kysličníku dusnatého. Když vznikne dostatečný nadbytek kyseliny dusičné, aby se tím hodnota pH snížila na pracovní výši přibližně 2 nebo méně, začne probíhat reakce III. V průběhu loužení rudy jak kysličník manganatý, tak i kysličníky kovů obsažené v rudě reagují s nadbytkem kyseliny dusičné (reakce VI a VII) a systém se opět vrátí k reakci VIII, aby se znovu ustavila požadovaná koncentrace kyseliny dusičné. Je tedy zřejmé, že za nepřítomnosti některého dalšího nebo vnějšího zdroje kyseliny dusičné pro reakci nečistot, tj. kysličníků kovů, bude loužením nevratně vznikat

kysličník dusnatý. Jestliže se obsah kysličníku manganitého v loužicím tanku sníží protiproudým loužením až na hodnotu, při níž nadbytek kysličníku manganitého je již nedostatečný, aby reakce III mohla držet krok s reakcí II, dojde k nahromadění kyseliny dusité a reakcí IV opět začne vznikat kysličník dusnatý a kyselina dusičná. Jinými slovy, reakce VIII může opět hrát důležitou nebo i převládající roli. Proto, i když běžný protiproudý loužicí systém může snížit na minimum ztráty kysličníku manganitého, zvýší velmi znatelně ztrátu dusíku. Třetí zdroj kysličníku dusnatého se může vytvořit jako důsledek použitého zařízení. Pokud se použije zaváděcí trubice, zasahující pod hladinu suspenze, k zavádění vodní páry a kysličníku dusitého do loužicích tanků, působící zaváděcí trubice jako kondenzační chladič se studenými stěnami. Kysličník dusičitý a vodní pára, které se přivádějí touto trubicí, částečně kondenzují na vnitřním povrchu zaváděcí trubice za vzniku kapalného filmu, který obsahuje značný podíl kyseliny dusité. V tomto kapalném filmu bude reakce VIII pokračovat až do úplného skončení. Každý z těchto dvou posledně uvedených zdrojů kysličníku dusnatého může způsobit vznik nadbytku kysličníku dusnatého. Použitím vzduchu k oxidaci nadbytku kysličníku dusnatého na kysličník dusičitý podle reakce V se do soustavy zavádí inertní plyn, tj. dusík, který bude mít snahu odnášet kysličník dusnatý ze soustavy, čímž bude nutit reakci IV, aby postupovala vždy v dopředném směru, a odstraní tím jakoukoliv možnost ustavení rovnovážného stavu, kterým by se předešlo nevratné tvorbě kysličníku dusnatého.

Bez regulování teploty v loužicích tankách se dá očekávat, že se teplota přiblíží teplotě varu nebo ji dosáhne. Bylo již uvedeno, že vysoké teploty urychlují rychlost dopředné reakce IV kromě toho, že posunují rovnovážný stav daleko doprava. Při teplotách blízkých teplotě varu nebo při teplotě varu může vysoký tlak vodních par spolu se vze-

stupem parciálního tlaku kysličníku dusnatého způsobit nadměrné vypuzování kysličníku dusnatého, čímž se narušuje rovnovážný stav systému.

Aby byl celkový postup v rovnováze, je třeba, aby každá hmotnostní jednotka dusičnanu manganatého, rozloženého na kysličník manganičitý jakožto produkt a kysličník dusičitý, byla beze zbytku regenerována pomocí kysličníku dusičitého při loužicí reakci. Případně dusičnany kovů, vznikající z kyseliny dusičné vytvořené při kombinovaných reakcích IV a V, znamenají ztrátu kysličníku dusičitého z oběhu, protože tento dusík již nelze získat zpět rozkladem dusičnanu alkalického kovu. V tomto případě tedy je nutné přidávat kysličník dusičitý do oběhu z vnějšího zdroje, aby se udržela celková rovnovážná bilance při loužení a rozkladu. V praxi představuje kysličník dusičitý s ekonomického hlediska špatně se doplňující chemikálii. Vhodným řešením, jak již bylo výše uvedeno, je přidávat kyselinu dusičnou jakožto chemikálii, kterou je nutno doplňovat, takže reakcí VII se z celkového postupu neztrácí kysličník dusičitý, potřebný k stechiometricky vyváženému stavu.

Před definováním optimálního loužicího systému dříve uvedenými parametry je vhodné probrat speciální případ představovaný reakcí VI kysličníku manganatého s kyselinou dusičnou. Na rozdíl od reakce VII, při níž nelze prakticky regenerovat kysličník dusičitý z dusičnanů alkalických kovů, se dusík obsažený v kyselině dusičné, potřebné pro reakci VI, následně získá zpět jakožto kysličník dusičitý. To znamená, že kyselina dusičná, potřebná pro reakci VI, může být ve skutečnosti regenerována kombinací reakcí II, IV a V bez ztráty v celkovém postupu. Ve skutečnosti použití vnějšího zdroje kyseliny dusičné pro reakci VI, jak bylo výše předpokládáno za účelem jasnějšího stanovení základních parametrů, vede k teoretické nerovnováze postupu tím, že vzniká nadbytek roztoku dusičnanu manganatého, obvykle asi 5%ní, ovšem skutečné množství závisí na oxidačním stupni rudy. Oxidace kysličníku dusnatého, jak je naznačena reakcí V, se nedá účinně provádět vzduchem, protože inertní dusík ve vzduchu strhává a odnáší kysličník dusnatý ze soustav a není možno proto ustavit rovnovážný stav reakce IV. Oxidaci lze vhodně provádět čistým kyslíkem, ovšem s přihlédnutím k provozním podmínkám.

Použití kyslíku v průmyslovém provozu je závislé na dvou obecních činitelích

1. na procentovém obsahu manganu ve formě sloučenin s nižším mocenstvím v rudě; je-li mangan v podobě sloučenin s nižším mocenstvím mnoho, je použití kyslíku vhodné;

2. na rozsahu ztrát roztoku dusičnanu manganatého v dalších částech postupu.

Při všech postupech dochází obvykle k

určitým materiálovým ztrátám, a v případě způsobu podle vynálezu jde takřka zcela o ztráty v podobě roztoku dusičnanu manganatého. Je tedy obvykle nutné doplňovat určité ztráty, způsobené rozlitím dusičnanu manganatého. Kromě rozlití může určitý podíl roztoku dusičnanu manganatého být ztracen spolu s dusičnany alkalických kovů při jejich odstraňování z oběhu. Z toho potom vyplývá, že potřeba dalšího dusičnanu manganatého pro doplňování, spolu s jakostí rudy a s ekonomickými faktory bude určovat, zda se určitý podíl reakce VI kysličníku manganatého s kyselinou dusičnou má provádět s kyselinou dusičnou, vzniklou zavedením řízeného množství čistého kyslíku do loužicího systému.

Loužicí systém podle vynálezu, spočívající na výše uvedených parametrech, zahrnuje:

- a) zavedení kysličníku dusičitého a vodní páry z jakéhokoliv zdroje nebo z rozkladu roztoku dusičnanu manganatého do vodného loužicího prostředí, obsahujícího s výhodou dusičnan manganatý, takovým způsobem, že se vzniklá kyselina dusitá rychle rozptýlí v kapalném prostředí, aby se zabránilo vzniku vysokých koncentračních gradientů,

- b) ihned potom se roztok ze stupně a) uvede ve styk s rudou, čímž se jím z rudy vylouží obsažený kyslík manganičitý, přičemž se udržuje dostatečný nadbytek rudy (dostatek plochy povrchu rudy vzhledem k dynamice systému) k udržení dostatečně nízké koncentrace kyseliny dusité tak, aby se rovnovážný parciální tlak kysličníku dusnatého udržoval v rozmezí od asi 2,7 kPa do asi 26,6 kPa, přičemž prakticky horní mez součtu parciálního tlaku kysličníku dusnatého a tlaku vodních par nad louženou suspenzí je menší než 101,3 kPa, tj. nižší než atmosférický tlak,

- c) přičemž se teplota loužení suspenze udržuje pod asi 80 °C, s výhodou v rozmezí asi 30 až 55 °C, a pH v rozmezí od asi 0,5 do asi 1,5, s horní hranicí výhodně asi 3,0 a

- d) hmotnostní koncentrace dusičnanu manganatého ve vodném loužicím systému se výhodně udržuje v rozmezí od asi 25 do asi 35 %, obvykle do asi 50 %.

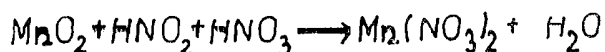
Atmosféra nad povrchem kapaliny má při loužení být uzavřena tak, aby byl znemožněn přístup vzduchu a/nebo ztráta kysličníku dusnatého nebo kysličníku dusičitého. Z konstrukčního hlediska pro praxi nemusí být tento uzavřený prostor konstruován jako tlakový, ačkoliv je teoreticky možno použít tlakového systému. Kdyby se použilo tlakového prostoru, bylo by možno vhodně revidovat omezení součtu parciálního tlaku kysličníku dusnatého a tlaku vodní páry, který, jak již bylo výše uvedeno, nemá přesáhnout atmosférický tlak, jakož i omezení horní teploty a bylo by možno příslušně zvýšit tlak.

Obecně se veškerá regulace provozních

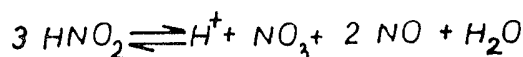
parametrů dá provádět běžným zařízením. Pro ovládání teploty vyhovují chladicí hady nebo výměník tepla; k udržování hodnoty pH je možno použít pH metru spolu s čerpadlem kyseliny; pokud jde o ostatní regulační zařízení, jde o zcela běžná zařízení.

Mechanická zařízení ke splnění požadavků uvedených v odstavci a) a b) však vyžadují podrobnější rozbor. Z požadavku na stupeň a), aby kyselina dusitá z reakce kysličníku dusičitého s vodou se ihned rozpýtýlila ve vodném loužicím prostředí, jasně vyplývá použití některého typu míchaného systému jako nejběžnějšího zařízení pro dispergování. Bude-li se uvažovat tank s míchadlem, zbývá stále ještě problém zavádění kysličníku dusičitého a vodní páry do míchané kapalně suspenze v tanku. Je třeba brát v úvahu, že jakákoliv plocha zařízení přivádějícího plyn, která slouží jako kondenzační chladič se studenými stěnami, způsobuje nadměrnou tvorbu kysličníku dusnatého. Používá-li se zkrápění, je třeba stěny zkrápěcího zařízení izolovat proti přestupu tepla, nebo musí neizolovaná zkrápěcí trubka procházet postranní stěnou tanku. V obou případech vyžaduje zavádění plynů pod tlakem kapalnou, aby plyny byly vyráběny pod tlakem nebo přiváděny pomocí dmychadla. Rovněž při odtahování suspenze sáním účinkem kondenzování par kysličníku dusičitého a vody se vyskytují problémy. Všechny tyto aspekty jsou z konstrukčního hlediska nepříjemné. Mnohem vhodnějším řešením je použití kontaktního kondenzačního chladiče jakožto zařízení k uvádění plynů do styku s kapalným prostředím loužicího systému. Jestliže se kapalně loužicí prostředí recykluje konstantním kondenzačním chladičem vysokou průtokovou rychlostí, lze koncentrační a teplotní gradienty uvnitř kontaktního kondenzačního chladiče udržovat velmi nízké a jestliže kondenzační chladič ústí bezprostředně do míchaného tanku je časový interval, než dojde k úplnému rozpětlení kondenzátu v míchaném tanku, zanedbatelný. Kontaktní kondenzační chladič odstraňuje problémy s kondenzačním chladičem se studenými stěnami, jakož i problémy související s tlakem. Všechna potrubí, kudy se vede kysličník dusičitý a vodní pára, mají být izolována, aby se zabránilo kondenzaci na stěnách. Další výhodou použití kontaktního kondenzačního chladiče při zavádění kysličníku dusičitého a vodní páry do vodného loužicího systému je, že do recyklovaného proudu, procházejícího kontaktním kondenzačním chladičem, lze vestavět zařízení pro výměnu tepla pro řízení teploty loužicího systému.

Z hlediska zařízení a obecných požadavků postupu lze požadavkům reakce III



a rovnovážným podmínkám reakce IV



vyhovět současně. Tyto požadavky zahrnují praktický činitel, o kterém nebyla zmínka jako o jednom z kritických chemických parametrů postupu, totiž že roztok, obsažený v loužicím systému, který obsahuje regenerovaný roztok dusičnanu manganatého, se musí odvádět do dalších stupňů zpracování, aniž by došlo ke ztlačení ztrát nevyložené rudy. O výhodných řešeních tohoto problému bude pojednáno jednotlivě u různých kategorií s přihlédnutím k fyzikálnímu charakteru a ceně použité surové rudy. Nejjednodušší je řešení v případě velmi levné suroviny, která je přirozeně jemně prášková. Výhodné loužicí zařízení sestává z velkého tanku, opatřeného zařízením pro míchání suspenze, který je spojen s alespoň jedním kontaktním kondenzačním chladičem, ústícím přímo do tanku. Loužení se s výhodou provádí nepřetržitě. Je-li tank dostatečně velký, může obsahovat dostatečný nadbytek rudy k udržení vhodné reakční rychlosti v přítomnosti poměrně malého množství nezreagované rudy v objemové jednotce. Ztráty rudy, jak se loužená suspenze odvádí do dalšího stupně zpracování, jsou proto minimální. Při konkrétním pokusu s prováděním způsobu podle vynálezu s rudou o hmotnostním obsahu 76 % kysličníku manganického a s částicemi o velikosti do 74 μm bylo dosaženo vyloučení 2270 kilogramů kysličníku manganického jakožto produktu za den v loužicím tanku o objemu 9500 litrů, neboli 0,24 kg kysličníku manganického jakožto produktu na 1 litr loužené suspenze za den, při koncentraci nezreagované rudy odpovídající 0,0198 kg kysličníku manganického na 1 litr. Protože hmotnostní koncentrace dusičnanu manganatého v loužené suspenzi je 30 %, což odpovídá 0,19 kg kysličníku manganického jakožto produktu na 1 litr, činí ztráta v podobě nezreagovaného zbytku z loužicího tanku pouze 10,4 % z přiváděné rudy. Tato ztráta není nadměrná v případě rudy velmi nízké ceny. Další kritické faktory, které byly dodržovány při zkoušce, byly: teplota 45 °C a pH v rozmezí cca asi 1,0 do asi 1,3. Účinnost loužení, vztaženo na kysličník dusičitý, je vyšší než 99,8 %.

V případě, že surová ruda je v přírodním stavu jemně prášková, ale dostatečně hodnotná, takže 10 až 12%ní ztráta se považuje za nepřijatelnou, doporučuje se jiný loužicí systém. V takovém případě loužicí systém sestává ze dvou až tří míchaných tanků, z nichž každý je opatřen kontaktním kondenzačním chladičem, jak výše popsáno. Tanky mají mít nominální velikost a vsázka se v nich zpracovává postupně, nikoliv protiproudě. Proud plynů vzniklých při roz-

kladu se má rozdělit, přičemž větší podíl těchto plynů se vede do tanku, který je naplněn čerstvou rudou. Druhý tank nebo další dva tanky se potom „proplachují“ zmenšujícím se podílem celkového proudu rozkladem vzniklých plynů, až se dosáhne vhodné koncentrace zbývajících kysličníků manganitých. Tímto způsobem je možno dosáhnout účinnosti loužení nejméně 97%ní.

Pokud surovina není v přírodním stavu jemně prášková, představuje mletí na jemné zrnění nežádoucí výlohy. Naproti tomu je drcení rudy na nejvyšší velikost asi 1,5 až 1,3 mm poměrně málo nákladným postupem. I pro použití takto rozdrčené rudy jako suroviny byl navržen loužicí systém, aniž bylo nutno obětovat dodržování kritických chemických parametrů. Loužicí soustava v tomto případě, podobně jako v prvním případě, sestává z jediného míchaného tanku, opatřeného alespoň jedním kontaktním kondenzačním chladičem. Loužení se provádí rovněž nepřetržitě. Vnitřní zařízení tanku však není běžného typu a vyžaduje podrobnější popis.

V tomto případě se totiž vyskytují dva základní problémy, které je třeba vyřešit vhodnou úpravou zařízení. Jedním z nich je, že částice rudy o velikosti 1,5 až 1,3 mm jsou velmi abrazivní a mohou způsobit měrné opotřebení výměníku tepla nebo i chladičích hadů. Druhý problém se týká poměru malé plochy povrchu k hmotnosti hrubých částic. Velikost nadbytku rudy, nutného k udržení účinné rychlosti reakce III, závisí ve skutečnosti spíše na ploše povrchu rudy než na jejím hmotnostním množství. V případě hrubší rudy musí proto být hmotnostní množství rudy, obsažené v loužicím tanku, mnohonásobně větší než v případě jemně práškové rudy, má-li se udržet stejná reakční rychlost. Dále potom následkem malé plochy povrchu mají větší částice přiváděné rudy snahu se hromadit v loužicím tanku, takže nadbytek rudy v loužicím tanku bude obsahovat částice hrubší velikosti ve srovnání s přiváděným materiálem. Tank o konstrukci, která by vyhovovala uvedeným požadavkům, zahrnuje klidovou usazovací zónu nebo klidové oddělení, z něhož jde proud do recyklačního zařízení, do výměníku tepla a do kontaktního kondenzátoru. Loužicí roztok, postupující do dalšího stupně, se rovněž odvádí z této klidové zóny. Tím jsou hrubé, nezreagované a abrazivní částice rudy donuceny k tomu, aby zůstaly v míchané zóně loužického systému. Kromě klidové zóny lze konstrukci doplnit ještě úpravou tvaru tanku a míchadla, aby se získala zóna intenzívně míchaná poblíž dna tanku a poměrně klidná zóna poblíž jeho stropu. Tato úprava musí rovněž zahrnovat trubku, která umožňuje, aby se kondenzát z kontaktního kondenzátoru vedl přímo do zóny intenzívního míchání. Tento systém loužení tedy pracuje takto: drcená ruda o velikosti částic nejméně 1,5

milimetrů se přivádí do loužicího tanku; hrubší částice klesají z klidové zóny v horní části tanku, ale zůstávají v míchané suspenzi v zóně u dna. U dna tanku se mícháním stále udržuje poměrně velký nadbytek rudy, takže přiváděním proudu z kontaktního kondenzátoru do styku s rudou se rychle sníží koncentrace kyseliny dusité téměř na rovnovážnou hodnotu. Jemné frakce z přiváděné rudy mají snahu zůstávat v suspenzi v horní části tanku, ale vzhledem k jejich velké ploše povrchu reagují rychle s kyselinou dusitou, zbývající po proběhnutí hlavní reakce u dna tanku, takže horní část tanku je v podstatě prosta suspendovaných částic rudy obsahujících kysličník manganitý. Horní část tanku však obsahuje v suspenzi veškerou hlušinu, protože tyto tuhé částice jsou velmi jemné.

Proudy, odváděné do výměníku tepla a do kontaktního kondenzátoru, se odebírají z horní části tanku, takže zde nedochází k žádným závadám, které by byly způsobeny abrazivními částicemi, popřípadě částicemi jež by mohly ucpávat potrubí. Regenerovaný roztok dusičnanu manganatého, odváděný do dalšího zpracování, se rovněž odebírá z horní části loužicího tanku, vhodně jednoduchým případem; neunáší s sebou prakticky žádné částice nezreagovaného kysličníku manganitého.

Kromě výše popsaných systémů jsou možné i četné fyzikální obměny loužicího systému. Tak například je možno použít kombinace tanku opatřeného míchacím zařízením, kontaktního kondenzačního zařízení a výměníku tepla ve spojení s kolonami hrubě drceň rudy. Míchaný loužicí roztok je poté možno recyklovat z tanku kolonou rudy. Avšak bez ohledu na to, jakého zařízení se použije, je nutno aplikovat výše popsané chemické regulace, má-li loužicí postup dosáhnout účinnosti, nutné pro praktické využití.

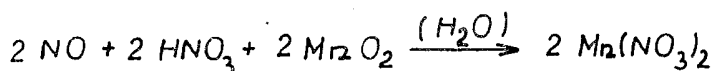
K přiměřenému definování loužicího postupu vhodného pro praxi je nutné se ještě zmínit o případném malém zpětném vypíracím okruhu. Tento okruh slouží jako soustava pro vypuzování plynu. Je žádoucí udržovat v horní části tanku v hlavním loužicím postupu mírný podtlak, přibližně 250 Pa aby případnou netěsností kolem těsnění hřídele míchadla nebo jiných těsnění nemohly unikat kysličníky dusíku do ovzduší. Jakákoliv závada u různých těsnění tedy způsobí, že do systému se dostane malé množství vzduchu. Jiným zdrojem vzduchu je přiváděná surová ruda; i když se ruda do loužicího systému přivádí popřípadě přes kapalinový uzávěr, může se přesto do loužicího systému dostávat vzduch, uzavřený v mezerách mezi částicemi rudy. Vzhledem k těmto různým zdrojům vzduchu dochází v malé míře k vypuzování kysličníku dusnatého z loužicího systému. Toto malé množství kysličníku dusnatého je možno účinně odstranit z inertního plynu, jímž je unášen,

ve zvláště konstruovaném vypíracím okruhu. Tento vypírací okruh s vypuzováním plynu, má-li být účinný, musí pracovat za odlišných chemických parametrů než hlavní loužící okruh, zahrnujících

velkou plochu povrchu kapaliny pro styk s plynem, jako například v propírací věži,

velký nadbytek jemně práškovatého kysličníku manganatého s intenzivním mícháním,

hodnotu pH nižší než asi 0,5,



Roztok dusičnanu manganatého, odcházející z loužícího systému s propíráním, se samozřejmě může vracet do hlavního loužícího systému, aby se zabránilo ztrátám manganu nebo dusíku.

Bylo zjištěno, že k získání vysoce čistého, krystalického kysličníku manganatého jakožto produktu v podobě prášku z roztoku dusičnanu manganatého, získaného loužením rudy, je nutné odstranit některé nečistoty rozpustné v kyselinách, které nepří-

oměrně nízkou koncentrací dusičnanu manganatého,

mírné teploty v rozmezí od asi 25 do asi 35 °C.

Za takových podmínek bude koncentrace kyseliny dusité v každém okamžiku prakticky nulová a kysličník dusnatý se bude snadno absorbovat. Průběh chemických dějů ve propíracím zařízení lze nejlépe vyjádřit rovnici

nivě ovlivňují růst krystalů kysličníku manganatého.

Bylo zjištěno, že jednou z běžných nečistot přítomných v manganové rudě je hliník, který může při loužení přejít do roztoku, a pokud není v dostatečné míře odstraněn vhodným zpracováním, může znemožnit růst dobře definovaných krystalů kysličníku manganatého při následném rozkladu roztoku dusičnanu manganatého. Vliv znečištění hliníkem na rozkladnou operaci v systému s mícháním lze shrnout takto:

	vhodně zpracovaný přírodní roztok	nehodně zpracovaný přírodní roztok
teplota při rozkladu	139 až 146 °C (v závislosti na rychlosti rozkladu). Stabilní podmínky v uvedeném rozmezí, hladký nepřetržitý rozklad.	145 až 158 °C. Nestabilní podmínky. Rozklad začne za vysoké teploty, potom teplota začne klesat; jakmile se přiblíží k dolní hranici, rozklad ustane, a postup se bude opakovat.
produkt	Dobře definované krystaly podobné krystalům cukru, z 80 % o velikosti alespoň 74 μm. Velmi snadno se izolují z koncentrovaného matečného louhu.	Velmi jemné částice, nízký stupeň krystalinity. Více než 95 % o velikosti pod 46 μm. Velmi obtížně se izolují z matečného louhu.
Vhodnost pro technické využití	ano	ne

Nejvyšší přípustný obsah rozpuštěného hliníku v roztoku dusičnanu manganatého je asi 600 ppm a při praktickém provádění se tento obsah má udržovat pod 220 ppm. Bylo zjištěno, že pH regenerovaného roztoku dusičnanu manganatého se musí upravit na hodnotu v rozmezí 4,0 až 5,5, má-li se vhodně regulovat množství rozpustného hliníku. S výhodou se hodnota pH upraví do rozmezí od asi 4,5 do asi 5,0, čímž se v podstatě odstraní znečišťující hliník.

Protože hliník a jiné nečistoty, obsažené v regenerovaném roztoku dusičnanu manganatého, se musí odstranit v tuhé podobě filtrací, je důležité, aby sraženiny koloidní povahy, jako je hydroxid hlinitý a hydroxid železitý, byly ve vhodné fyzikální podobě. Bylo zjištěno, že pro přípravu suspenze k

filtraci je důležité teplo a úprava pH. Účelem zahřátí je vložkování vzniklých sraženin koloidního typu. Teplotní rozsah od asi 70 do asi 105 °C je vyhovující, a teplota od asi 90 do asi 100 °C je výhodná v kombinaci s uvedenou hodnotou pH k uspokojivému odstranění nečistot včetně hliníku ze znečištěného roztoku dusičnanu manganatého.

Při způsobu podle vynálezu se rozklad roztoku dusičnanu manganatého řídí tak, že

a) jakožto produkt získávaný kysličník manganitý vzniká v podobě volně sypných krystalů typu pyrolusitu, v jakosti „chemicky čistý“, o velikosti částic v rozmezí od asi 46 μm do asi 250 μm, přičemž asi 80 % částic je v rozmezí velikosti 74 μm, až 177 μm,

b) nedochází k tvorbě usazenin, šupin nebo hrudek produktu rozkladu,

c) rozpustné nečistoty z rudy se vhodně odstraní s průběžným odváděním části matečného louhu,

d) plyny vzniklé rozkladem se odvádějí v loužicím okruhu bez nebezpečí úniku nebo znečištění vzduchu,

e) rozklad je nepřetržitý a velmi účinný, pokud jde o materiálové ztráty a o zachování tepla,

f) zařízení je jednoduché, běžné a prakticky nevyžadující údržbu.

Podmínky způsobu podle vynálezu, uvedené pro rozklad dusičnanu manganatého, se zakládají na jednoduché a logické úvaze, že se rozkladná reakce má provádět za podmínek co nejbližších rovnovážnému stavu. Zobecněné podmínky, které podporují dosažení rovnovážného stavu ve dvoufázovém systému tohoto typu, jsou dobře známy a lze je shrnout takto:

A. dobré míchání, aby se zabránilo vysokým koncentračním a teplotním gradientům,

B. velká plocha rozhraní mezi tuhou a kapalnou fází,

C. řízená rovnoměrná rychlost výměny tepla,

D. při požadavku nepřetržitého postupu stálé a rovnoměrné přiváděcí suroviny a odvádění produktu.

Charakteristické rysy rozkladu roztoku dusičnanu manganatého byly pečlivě studovány, přičemž bylo zjištěno, že existují některé povrchní podrobnosti s běžnou krystalizační soustavou. Obzvláště zajímavým jevem je zde jev podobný přesycení. V provozních krystalizačních zařízeních se s výhodou využívá přesycení s tím, že se může dosáhnout řízeného stupně přesycení v jednotkovém objemu roztoku, když je krátce vystaven působení ploch výměny tepla, aniž by došlo k bezprostřední krystalizaci na samotných plochách výměny tepla. Přesycený roztok potom pomalu přechází do rovnovážného stavu uvnitř krystalizačního zařízení, přičemž krystaly rostou za podmínek blízkých rovnovážnému stavu.

Oproti vysokým rozkladným teplotám, uvažným v literatuře, probíhá rozklad v systému v rovnovážném stavu při teplotě přibližně 137 °C a hladkého rozkladu, probíhajícího vhodnou provozní rychlostí, lze dosáhnout při teplotě v rozmezí 138 až 142 °C, což naznačuje malý, ale významný stupeň přesycení. V nepřítomnosti tuhé fáze v rovnováze, tvořené volně sypnými pyrolusitovými krystaly s aktivním povrchem čistých krystalů, může dojít k tomu, že rozklad začne probíhat až za teploty v rozmezí 158 až 160 °C. Jakmile začne probíhat rozklad a vzniká fáze tuhého kysličníku manganitického, je systém schopen rychle přejít zpět na běžnou rozkladnou teplotu.

Z provozního hlediska je zřejmé, že přehřátí roztoku dusičnanu manganatého přibližně za jeho rovnovážné rozkladné teploty se podobá přesycení v běžné krystalizační soustavě a snaha provádět rozklad za

podmínek blízkých rovnovážnému stavu vede k témuž typu provozních opatření. Může tedy dojít k určitému stupni přehřátí v jednotkovém objemu roztoku dusičnanu manganatého, je-li krátce vystaven působení ploch výměny tepla, bez bezprostředního rozkladu na plochách výměny tepla, a lze dosáhnout, aby rozklad pak probíhal uvnitř míchané hmoty za podmínek blízkých rovnovážným podmínkám.

K ustavení takového systému je nutné

a) udržovat suspenzi krystalů kysličníku manganitického v rozkladu rozkládajícího se dusičnanu manganatého,

b) udržovat suspenzi v čilém pohybu kolem ploch výměny tepla a

c) regulovat rychlost přivodu tepla tak, že se stupeň přehřátí udržuje v metastabilním teplotním rozmezí od asi 138 do asi 160 °C.

Kromě výše uvedených podmínek jsou zde ještě dvě zvláštní omezení, která jsou důsledkem zvláštní charakteristiky soustavy dusičnan manganatý/kysličník manganitický. Jedním z těchto důležitých omezení je, že plochy výměny tepla musí být neustále pod hladinou kapaliny. Pokud tyto plochy budou vyčnívat nad hladinu suspenze, dojde ke značné tvorbě usazenin ve výši hladiny a nad ní. Druhé omezení se týká procentového podílu tuhého kysličníku manganitického, obsaženého v rozkládající se suspenzi. Bylo zjištěno, že vysoká koncentrace tuhých podílů způsobuje nadměrný vznik jemných částí třením jedné části o druhou. Z tohoto důvodu je žádoucí udržovat podíl tuhých látek pod asi 25 %.

Zařízení pro rozklad, vyhovující uvedeným omezením, zahrnuje jednoduchou nádobu s dmychadlem a topným pláštěm nebo topnými hady. Musí samozřejmě být nahoře uzavřena, aby vzniklý kysličník dusičný nemohl unikát, a plochy výměny tepla musí být pod obvyklou hladinou kapalně suspenze. Musí být upraveno zařízení pro přidávání nového roztoku dusičnanu manganatého a rovněž zařízení k odstraňování produktu a k odvádění plynů do vypíracího okruhu. Aby se dosáhlo rovnoměrného a rychlého proudění podél plochy výměny tepla, je výhodnější použít tanku s topným pláštěm než s topnými hady.

Regulování obsahu nečistot v rozkladném stupni způsobu podle vynálezu vyžaduje bližší objasnění, protože souvisí s celkovým zušlechťením surové rudy. Bylo již uvedeno, že nečistoty obsažené v surové rudě se odstraňují po loužení úpravou pH, zahříváním a filtrací. Ačkoliv se v tomto stupni odstraní hlavní podíl nečistot z rudy, jako jsou kysličník křemičitý, hlinitý, fosfor, těžké kovy, železo apod., zůstanou v rozkladu dusičnanu manganatého v podobě rozpustných dusičnanů veškeré podíly kysličníků alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které byly obsaženy v rudě. V obvyklých, hojně se vyskytujících chudých rudách (obsah man-

ganu 35 až 45 %) je podíl rozpustných nečistot poměrně nízký, a jde téměř výlučně o kysličník draselný. Nejvyšší hmotnostní poměr iontů draslíku k iontům manganu v takových rudách je přibližně 1:20. Bylo zjištěno, že poměrně vysoký procentový obsah dusičnanu draselného není na závadu rozkladu dusičnanu manganatého ani v rozporu s čistotou kysličníku manganičitého, získávaného jako produkt, který je označen jako chemicky čistý. Hmotnostní poměr iontů draslíku k iontům manganu v kapalně fázi rozkladného systému smí dosáhnout až 1:1, kdy teprve viskozita roztoku začne být na závadu unikání plynného kysličníku dusičitého a vodní páry. Při normálním provozování způsobu podle vynálezu se obsah draslíku v kapalně fázi rozkladného systému bude udržovat tak, aby přibližně 1 díl draslíku připadal na 1 až 3 díly manganu, jednoduše odtahováním části kapalně fáze rozkládané suspenze. Je zřejmé, že za těchto podmínek se odstraní v odtahovaném podílu i mangan v množství, rovnajícím se přibližně 10 % z množství manganu, přiváděného v rudě. Je třeba také poznamenat, že odtahovaný podíl lze zhodnotit několika známými postupy a lze jej popřípadě použít přímo jako hnojiva.

Bylo již uvedeno, že získaný produkt je „chemicky čistý“; výsledky chemických analýz jsou uvedeny v příkladu 3. Výjimečná jakost produktu zřejmě vyplývá z téměř rovnovážných podmínek, za nichž produkt vzniká. Dobře definované, volně sypané stejnoměrné krystaly kysličníku manganičitého bez vměstků, které se získají jako konečný produkt, mají pyrolusitovou strukturu a vyznačují se nejen mimořádnou čistotou, ale i značně usnadňují mechanické oddělování, tj. filtraci produktu a jeho promývání od matečné kapaliny.

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují.

Příklad 1

Parametry pro loužení byly vyhodnoceny v experimentálním poloprovozním zařízení, pracujícím nepřetržitě po dobu několika měsíců při produkci přibližně 2250 kg kysličníku manganičitého za den.

Chudá, neredukovaná manganová ruda v podobě částic o velikosti do 74 μm se přivádí do uzavřeného tanku o objemu 10 800 litrů, opatřeného míchadlem, jehož hřídel prochází ucpávkou s těsněním ve víku nádoby a turbinové lopatky míchadla jsou upraveny v blízkosti dna tanku. Ruda se přivádí přívodními otvory ve víku nádoby, opatřenými kapalinovými uzávěry, regulovatelnou rychlostí. Otvorem ve víku se do tanku přivádí vodný roztok dusičnanu manganatého, obsahující rozpuštěný a dispergovaný kysličník dusičitý a vodu, do suspenze rudy v blízkosti zóny s nejintenzivnějším mícháním v množství, propočteném k výrobě

2250 kg kysličníku manganičitého za den po rozkladu dusičnanu manganatého, získaného kontaktním loužením rudy. Zdrojem dusičnanového loužicího roztoku, obsahujícího rozpuštěný a dispergovaný kysličník dusičitý, je kontaktní kondenzační chladič pro kapaliny, mající kotoučovou a toroidální kontaktní komoru, kterou se recykluje roztok dusičnanu manganatého a do níž se přivádí kysličník dusičitý a vodní pára, získané z rozkladu zpracovávaného roztoku dusičnanu manganatého. Roztok dusičnanu manganatého, získaný loužením jemně práškové rudy při dynamickém styku s vodným roztokem dusičnanu obsahujícím kysličník dusičitý, se udržuje na hmotnostní koncentraci asi 30 % dusičnanu manganatého přidáváním vody a odebíráním roztoku z tanku. Roztok dusičnanu, získaný loužením, se odvádí z tanku z uvnitř umístěné klidové skříňně v horní části tanku jakožto přepadový proud, vznikající přiváděním rudy a vodného roztoku dusičnanu obsahující dispergovaný kysličník dusičitý. Množství asi 760 l/min přepadovaného roztoku se vede do výměníku tepla a potom komorou kondenzátoru pro styk a kondenzování horkého kysličníku dusičitého a vodní páry, přiváděných do kondenzátoru v rozkladu zpracovávaného roztoku dusičnanu manganatého. Zbytek roztoku dusičnanu z přepadu se vede do upravitelického tanku k odstranění nečistot a k následnému rozkladu. Doplnkové množství kyseliny dusičné, kterého je třeba pro reakci a k převedení nečistot tvořených kysličníky kovů obsaženými v rudě, do roztoku, a dále k udržení rovnovážných reakčních podmínek, se přidává do přepadového proudu vedeného do kondenzátoru. Kondenzátor je opatřen odvětrávacím potrubím, spojeným s propíracím a odvodním zařízením, vytvořeným tak, aby se pod krytem loužicího zařízení udržoval podtlak přibližně 250 Pa a aby víkem loužicího tanku procházel vzduch v množství přibližně 28 l/min následkem netěsností některých ucpávek a uzávěrů ve víku tanku.

Konstantní rychlost přívodu kysličníku dusičitého a vodní páry z rozkladu roztoku dusičnanu manganatého, získaného při předchozím loužení rudy, se ustaví na výši, propočtené pro výrobu přibližně 2250 kg kysličníku manganičitého jakožto produktu za den. Hmotnostní koncentrace dusičnanu manganatého se udržuje na přibližně 30% dusičnanu manganatého v loužicím tanku.

Výše uvedené parametry se udržují konstantní a za účelem stanovení vhodných a prakticky použitelných pracovních parametrů pro kontaktní loužení rudy se mění teplota, hodnota pH a množství rudy v nadbytku vůči kyselině dusité obsažené v suspenzi. Selhání loužicího systému je projev ztrátou kysličníku dusičitého odcházejícího vývodem z propírací soustavy. Parciální tlak kysličníku dusnatého a vodní páry v prostoru nad hladinou suspenze v loužicím tanku

se sleduje chemickou analýzou vzorků plynu, odebíraných z tanku.

ruda ve stechiometrickém nadbytku vůči kyselině dusité obsažené v suspenzi

pH
teplota

Provozní parametry se zjišťují tak, že se dva z parametrů udržují konstantní v rozsahu výše uvedených rozmezí, zatímco se mění jeden parametr. Ztráta rovnovážných

ruda ve stechiometrickém nadbytku vůči kyselině dusité obsažené v suspenzi

pH
teplota

Bylo zjištěno, že parciální tlak kyslíčnicku dusnatého a vodní páry je v rozmezí 6,7 až 20 kPa, když se všechny výše uvedené parametry udržují v uvedených rozmezích. Když se systém blíží k selhání, nelze zjistit přesné hodnoty parciálního tlaku, bylo však pozorováno, že převyšují 40 kPa.

Příklad 2

Tank o objemu 3800 litrů, opatřený pláštěm pro zahřívání parou a míchadlem, se naplní surovým dusičnanem manganatým, získaným v loužicím systému z příkladu 1. Suspenze se zahřeje asi na 90 °C a pH se upraví na hodnotu v rozmezí 4,8 až 5,0 pomalým přidáváním kyslíčnicku manganatého, získaného z redukované rudy s obsahem kyslíčnicku manganičitého. Během zahřívání a úpravy pH se suspenze nepřetržitě míchá a asi po hodině se zfiltruje na bubnovém filtru s připravenou vrstvou, načež se sraženina promyje rozstříkáním vody.

Výše uvedené zpracování se provádí po vsázkách, ale stejné zpracování je možno provádět nepřetržitě použitím několika za sebou spojených tanků.

Takto zpracovaný roztok dusičnanu manganatého se potom před následným rozkladem zahustí na hmotnostní koncentraci asi 55 % dusičnanu manganatého, protože tato koncentrace je výhodná pro praktický a ekonomický rozklad uvedeného roztoku.

Průměrné výsledky chemických analýz filtrovaného roztoku dusičnanu manganatého po uvedeném zpracování jsou:

Při provozu loužicího systému se udržují tato rozmezí uvedených provozních parametrů:

35 až 50 g v 1 litru suspenze, o velikosti částic pod 74 μm .

Je možno použít většího množství, je to však zbytečné a z ekonomického hlediska nevýhodné

0,8 až 1,2
40 až 50 °C.

podmínek se projeví únikem kyslíčnicku dusičitého z vývodu z promývacího zařízení za těchto podmínek:

méně než asi 10 g/l suspenze s rudou o velikosti částic pod 74 μm ,
3,0 nebo vyšší
80 °C nebo vyšší

Mn	130,0 g/l
K	5,5 g/l
Fe	0,9 ppm
Cu	0,6 ppm
Cr	1,0 ppm
Al	2,0 ppm
Zn	7,0 ppm
Ni	5,6 ppm
Co	13,0 ppm
Mg	9,0 ppm

Příklad 3

Údaje uvedené v tomto příkladu byly získány při nepřetržitém rozkladu dusičnanu manganatého v poloprovozním rozkladném zařízení po dobu šesti týdnů během několika měsíců provozu zařízení.

Při zahájení provozu se do tanku o průměru 2 m a o výšce 2,5 m, opatřeného vysokotlakým parním pláštěm do výše 1,5 m postranní stěny, vnese koncentrovaný roztok dusičnanu manganatého z příkladu 2. Plášť skýtá 9,2 m² povrchu výměny tepla. Horní část tanku je prakticky uzavřena s výjimkou otvorů pro hřídel míchadla, pro přivádění zpracovávaného roztoku, pro odtaňování plynů a pro odvádění kyslíčnicku manganičitého, získaného jako produkt. Míchání obstarává dvojité turbínové míchadlo, poháněné motorem o výkonu 7,5 kW. Do roztoku se přidává tuhý kyslíčnick manganičitý, získaný jako produkt, za vzniku 6500 litrů suspenze, ve které hmotnostní obsah tuhého kyslíčnicku manganičitého činí přibližně 5 %. Rozkladné zpracování se pro-

vádí nepřetržitě přiváděním roztoku dusičnanu manganatého rychlostí, která odpovídá množství 6500 + 760 litrů suspenze, v níž se hmotnostní obsah tuhého kysličníku manganičitého udržuje v rozmezí 5 až 20 %, vztaženo na hmotnostní množství suspenze, během rozkladu. Nepřetržitý provoz se takto provádí řízenou rychlostí přívodu tepla tak, že se získá 1600 až asi 2600 kg kysličníku manganičitého denně. Teplota rozkladu kolísá v rozmezí 140 až asi 146 °C. Kysličník manganičitý, získaný jako produkt, se nepřetržitě odebírá z dolní části tanku a do rozkladného tanku se bez ředění vrací v podstatě veškerý matečný louh. Hmotnostní poměr iontů draslíku k iontům manganu v přiváděném roztoku dusičnanu manganatého je 1:28 a v matečném louhu se udržuje v rozmezí od 1:2 do 1:3 odváděním dílčího množství matečného louhu, nutného pro udržení tohoto poměru. Na povrchu suspenze se občas objeví nežádoucí pěna a pro snížení jejího množství se přidává prostředek silikonového typu.

Plynný kysličník dusičitý a vodní pára, které vznikají v horní části tanku, se vedou do kontaktního kapalinového kondenzátorového chladiče, který je opatřen kotouči a toroidální komorou, v němž se ihned zkondují v roztoku dusičnanu manganatého rozpuštěním a dispergováním plynu a vodní páry. Roztok dusičnanu manganatého se přivádí do kondenzátoru z klidové skříně loužicího systému z příkladu 1. Kysličník manganičitý, získaný jako produkt, se odvádí z rozkladného tanku a suší se zahříváním na teplotu asi 110 až 150 °C. Suchý kysličník manganičitý, získaný jako produkt, tvoří velmi dobře definované a volně sypné rovnoměrné krystaly kysličníku manganičitého o vysoké čistotě, neobsahující vměstky, pyro-lusitové struktury.

Na důkaz vysoké čistoty kysličníku manganičitého, získaného jako produkt způsobem podle vynálezu, jsou níže pro porovnání uvedeny analýza použité výchozí rudy a průměrná chemická analýza produktu, zís-

kaného během provozu rozkladného systému v příkladu 3.

Průměrná analýza produktu, hmotnostní koncentrace (%)

Mn	63,0 (MNO ₂ → 99,5)
Fe	0,03
Al	0,007
Zn	0,0001
Cu	0,0015
Cr	0,006
Ni	0,0025
SO ₄ ²⁻	0,05
nerozpustný podíl	0,02
CO	0,007
alkalické kovy	
a kovy alkalických	
zemín (jako sírany)	0,15
NO ₃ ⁻ méně než	0,05
As	nezjištěno
P	0,004

Analýza použité výchozí rudy, průměrné hodnoty, hmotnostní koncentrace (%), přepočteno na sušinu

Mn	46,4
Fe	6,3
Al ₂ O ₃	5,9
SiO ₂	4,0
K ₂ O	2,0
As	0,2
P	0,08
Ni	0,07
Zn	0,06
Co	0,05
Cu	0,03
S	0,02

Ačkoliv byl vynález popsán se zřetelem k určitým specifickým a v současné době výhodným provedením, není tím na tato provedení omezen, protože je možno v něm provést změny a úpravy, které jsou v rámci vynálezu, jak je definován v připojené definici předmětu vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání manganových podílů z rud obsahujících neredukovaný mangan loužením těchto rud vodným roztokem kyseliny dusité za vzniku dusičnanu manganatého, vyznačující se tím, že se na vsázku rudy s obsahem neredukovaného manganu, která obsahuje stechiometrický nadbytek kysličníku manganičitého, vztaženo na obsah kyseliny dusité v loužicím vodném roztoku kyseliny dusité, působí při teplotě v rozmezí 30 až 80 °C a při pH v rozmezí 0,5 až 4 za nižšího rovnovážného parciálního tlaku směsi kysličníku dusnatého a vodní páry, než je atmosférický tlak, vodným loužicím roztokem kyseliny dusité za vzniku suspenze obsahující dusičnan manganatý.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ruda s obsahem neredukovaného manganu uvede ve styk s vodným roztokem kyseliny dusité a louží se ve vodném prostředí zahrnujícím vodný roztok dusičnanu manganatého.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ruda s obsahem neredukovaného manganu uvede ve styk s vodným roztokem kyseliny dusité a louží se při pH v rozmezí 0,5 až 3,0.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ruda s obsahem neredukovaného manganu uvede ve styk s vodným roztokem kyseliny dusité a louží se při teplotě v rozmezí 40 až 50 °C.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pH suspenze obsahující dusičnan manganatý upraví na hodnotu v rozmezí 4,0 až 5,5, tato suspenze obsahující dusičnan manganatý se zahřeje na teplotu v rozmezí 70 až 105 °C a zfiltruje k odstranění nečistot.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se ke zfiltrované suspenzi obsahující dusičnan manganatý přidá kysličník manganičitý, vzniklá suspenze se intenzívně míchá a zahřívá řízeným přívodem tepla k rozkladu dusičnanu manganatého za vzniku volně sypných pyroluzitových krystalů kysličníku manganičitého, kysličníku dusičitého a vodní páry.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se kysličník manganičitý přidá k roztoku dusičnanu manganatého v množství, postačujícím ke vzniku suspenze o hmotnostním obsahu tuhých látek v rozmezí 5 až 25 %.

8. Způsob podle bodu 6, vyznačující se

tím, že se zfiltrovaná suspenze obsahující dusičnan manganatý před rozkladem zahusťtí na hmotnostní koncentraci dusičnanu manganatého 50 %.

9. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se rozklad dusičnanu manganatého nechá řízeně probíhat rychlostí, při níž vzniká nanejvýš 1,2 kg kysličníku manganičitého, vztaženo na 1 litr suspenze a 1 den.

10. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se rozklad dusičnanu manganatého nechá řízeně probíhat rychlostí, při níž vzniká 0,24 až 0,6 kg kysličníku manganičitého, vztaženo na 1 litru suspenze a 1 den.

11. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se kysličník dusičitý a vodní pára, vzniklé při řízeném rozkladu dusičnanu manganatého, vrací do loužicího vodného roztoku kyseliny dusité, použitého v prvním stupni, přičemž se kysličník dusičitý a vodní pára rozptýlí a rozpustí v tomto loužicím vodném roztoku kyseliny dusité, čímž se vytvoří cyklický postup.